ÜBER

METHYL-p-CYMYLKETON.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VON

GEORGE CROPP

AUS HAMBURG.

FREIBURG i. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1886.

Seinem theuren Vater

in dankbarer Liebe gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0057

Methylcymylketon.

Während man bis vor einigen Jahren noch der Ansicht war, dass bei der Oxydation eines gemischten Ketons sofort eine Spaltung, und zwar an der Ketonbindung, eintrete, indem dieselbe in die Carboxylgruppe umgewandelt wird, und dass es nicht gelänge, einen in einem Keton vorhandenen Alkylrest für sich zu oxydiren, und so z. B. eine α-Ketoncarbonsäure zu erhalten, ist dieses Claus und Wollner[1]) gelungen, indem dieselben Methyl-p-Xylylketon mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung in der Kälte oxydirten. Die bei dem Versuch entstandene α-Ketoncarbonsäure wurde von ihnen p-Xylylglyoxylsäure benannt.

Es war nun von grossem Interesse weiter zu untersuchen, ob sich aus jedem gemischten Keton, in welcher Stellung zu den Seitenketten des aromatischen Kohlenwasserstoffs auch die Ketonbindung stattgefunden habe, eine Ketoncarbonsäure herstellen liesse.

Zahlreiche Versuche sind in dieser Richtung seither im hiesigen Laboratorium mit verschiedenen aromatischen Methylketonen gemacht worden.

---

[1]) Ber. 1885. 1856.

Im Anfang dieses Jahres veröffentlichte Herr Professor Claus[1]) die Versuche, welche Gaertner mit Methyl-m-Xylylketon angestellt hatte, bei dessen Oxydation mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung in der Kälte derselbe ebenfalls eine α-Ketoncarbonsäure erhalten hatte.

Ganz anders verhielt es sich mit dem von Claussen untersuchten und in derselben Arbeit angeführten Methyl-o-xylylketon. Claussen gelang es nicht, nach der von Wollner und Gaertner eingehaltenen Vorschrift eine α-Ketoncarbonsäure zu erhalten, vielmehr wurde bei seinen Versuchen die Ketonbindung gelöst und, entsprechend den früheren Ansichten, sofort ganz zur Carboxylgruppe oxydirt, so dass eine Dimethylbenzoësäure erhalten wurde.

Durch weitere Versuche, die ich hier nicht näher anführen will, haben Wollner und Gaertner nachgewiesen, dass die Ketonbildung in ihren p. resp. m. Xylol je zu der einen Methylgruppe in der Ortho-Stellung, zu der zweiten aber in der Meta- resp. Para-Stellung stattgefunden hat, während bei dem Ortho-Xylol von Claussen die Ketonbildung in der Meta und Para-Stellung zu den beiden Methylgruppen nachgewiesen ist.

Diese Versuche lassen es nicht mehr zweifelhaft erscheinen, dass, wenn neben der Ketonbindung in der Orthostellung eine Methylgruppe im Kern steht, diese einen schützenden Einfluss auf diese Bindung bei der Oxydation ausübt, die Spaltung desselben verhindert und die Bildung einer Ketoncarbonsäure ermöglicht,

[1]) Ber. 1886, 230.

während Ketone, welche keine Seitenkette in der Orthostellung zur COgruppe haben, gespalten und zur Carboxylgruppe oxydirt werden.

Die oben erwähnten Arbeiten waren Alle mit Xylol ausgeführt worden, in welchem also 2 gleiche Seitenketten an dem Benzolkern angelagert sind; es war nun von Interesse zu erfahren, zu welchem Alkylrest in einem Homologen des Benzols mit ungleichen Seitenketten die Ketonbindung in die Ortho-Stellung treten werde, und ob auch hier der schützende Einfluss desselben die Bildung einer Ketoncarbonsäure ermögliche, und so unternahm ich es auf Veranlassung des Herrn Professor Claus, aus dem Cymol, in welchem sich ausser einer Methylgruppe eine Propylgruppe zu dieser in der Parastellung befindet, ein Methylcymylketon darzustellen und Untersuchungen darüber in der oben angedeuteten Richtung anzustellen.

Während früher die Darstellung eines gemischten Ketons mit manchen Schwierigkeiten verknüpft war, ist uns heute in der Friedel-Craft'schen Synthese, auf der Einwirkung von Aluminiumchlorid als Halogenwasserstoff bildendes Agens beruhend, ein bequemes Mittel an die Hand gegeben, leicht und in verhältnissmässig guter Ausbeute diese Ketone zu gewinnen.

Durch Anwendung dieser Synthese stellte ich zuerst das Methylcymylketon dar und liess auf dieses alsdann als Oxydationsmittel Kaliumpermanganat und Salpetersäure einwirken.

Darstellung des Methylcymylketons.

Zur Darstellung des Methylcymylketons wurden 50 grm. reines p.-Cymol vom Siedepunkt 175° mit der berechneten Menge, in diesem Falle 28,5—30 grm. Acetylchlorid gemischt.

Dieses Gemenge wurde ganz allmählich zu ca. 50 grm. Aluminiumchlorid hinzugefügt.

Zur Verdünnung war dem Aluminiumchlorid so viel Schwefelkohlenstoff zugesetzt worden, dass es ungefähr von demselben ganz bedeckt war.

Nach ca. 1 Stunde war die ganze Portion eingetragen, und nun wurde die Reaction, die gleich zu Anfang ziemlich energisch eintrat, noch eine halbe Stunde sich selbst überlassen.

Trotzdem noch eine starke Entwicklung von Salzsäure stattfand, wurde die Reaction nun unterbrochen, und, zur Zersetzung des Aluminiumchlorids, Wasser hinzugefügt. Schon bei dem ersten Tropfen entwickelte sich so viel Wärme, dass der Schwefelkohlenstoff in's Sieden gerieth, und ein Theil aus dem Kühler herausdestillirte. Dabei fand eine sehr energische Salzsäureentwicklung statt. Nach einer viertel Stunde ging diese ruhiger vor sich, und es konnte nun eine grössere Quantität Wasser zugesetzt werden, um den letzten Rest des Aluminiumchlorids in Aluminiumhydroxyd überzuführen. Am Boden des Kolbens setzte sich, gemischt mit dem Schwefelkohlenstoff, eine dunklere ölartige Flüssigkeit ab. Diese wurde in einem Scheidetrichter von der überstehenden wässerigen

Schicht getrennt und alsdann durch Erwärmen in einer Schaale von dem Schwefelkohlenstoff befreit. Der so erhaltene Rückstand wurde mit Aether aufgenommen, und diese Lösung mit Sodalösung wiederholt ausgeschüttelt, um alle Salzsäure zu entfernen, und nachdem die Lösung noch gehörig mit Wasser ausgewaschen worden war, wurde der Aether abgezogen und der Rückstand der fraktionirten Destillation unterworfen.

I. Theil 170—190° C.
II. „ 190—220° C.
III. „ 220—240° C.
IV. „ 240—250° C.

Die Ausbeute an Keton ist bei diesem Verfahren ziemlich gering, ich erhielt nur circa 5 grm.

An der Luft färbten sich sämmtliche Fraktionen sehr rasch dunkel.

Bei einem zweiten Versuch wurde auf 50 grm. Cymol die gleiche Menge Acetylchlorid und Aluminiumchlorid unter Schwefelkohlenstoff angewandt, auch die Reaction erst nach $2^1/_2$ Stunden unterbrochen, der Schwefelkohlenstoff verdunstet, der Rückstand mit Aether aufgenommen, diese Lösung neutralisirt, mit Chlorcalcium entwässert, und nachdem der Aether abdestillirt worden war, das Gemisch von noch unverändertem Cymol und Keton der fraktionirten Destillation unterworfen.

Bei diesem Versuche erzielte ich eine Ausbeute von 30% vom angewandten Cymol. Lässt man die Reaction ohne Unterbrechung 4 Stunden unter sonst denselben Bedingungen andauern, so erhält man ebenfalls eine Ausbeute von 30%.

Aendert man das Arbeitsverfahren dahin ab, dass man, nach dem Zusatz von Wasser, sofort die ganze wässerige Schicht mit sammt dem in Schwefelkohlenstoff gelösten Keton mit Aether ausschüttelt, die wässerige Lösung alsdann von der aetherischen trennt, letztere mit Soda neutralisirt und mit Wasser gut auswäscht, alsdann den Aether und den Schwefelkohlenstoff von der, mit Chlorcalcium entwässerten, Lösung abdestillirt, und den Rückstand fraktionirt destillirt, so erzielt man eine Ausbeute von 60% des angewandten Cymols.

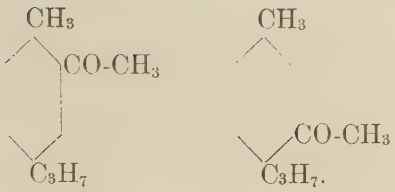
Das Keton siedet bei 248—250° constant und scheint bei diesem Siedepunkt auch vollständig rein zu sein, denn nach mehrmonatlichem Stehen zeigt es keine Veränderung in der Farbe.

Eine so gute Ausbeute wie die oben erwähnte habe ich übrigens nur dann erzielt, wenn die Witterung vollständig klar und nur sehr geringe Feuchtigkeit in der Luft vorhanden war. Die Feuchtigkeit beeinflusst die Reaction ganz entschieden, und daher ist es geboten, die grössten Vorsichtsmassregeln beim Arbeiten anzuwenden, um dieselbe fern zu halten.

Die Formel, nach welcher sich das Keton bildet, ist folgende:

$$C_6H_4.CH_3.C_3H_7 + CH_3.COCl = C_6H_3.CH_3.C_3H_7.CO.CH_3 + HCl.$$

und nach der Theorie können nur 2 Isomere entstehen, je nachdem der Rest CO-CH_3 zum Methyl in Ortho-Stellung oder Meta-Stellung tritt.



Welche von diesen beiden Möglichkeiten bei meinen Versuchen eingetreten ist, werde ich später bei den Mittheilungen über die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf das Keton näher ausführen.

Die Analyse des Ketons lieferte folgendes Resultat:

0,3015 grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,8997 grm. CO_2, entsprechend 0,2453grm., oder 81,38% C.

0,2547 grm. H_2O, entsprechend 0,0294 grm., oder 9,75 % H.

Berechnet:	Gefunden:
C. 81,81 %	81,38 %.
H. 9,09 %	9,75. %.

Darstellung des Kohlenwasserstoffs. Methylaethylpropylbenzol: $C_6 H_3 . CH_3 . C_2 H_5 . C_3 H_7$.

Lässt man auf das Methylcymylketon das stärkste Reductionsmittel, Jodwasserstoffsäure, einwirken, so wird der Sauerstoff des Ketons durch 2 Wasserstoffatome ersetzt.

Zur Ausführung des Versuches wurden in einem Kolben 10 grm. Keton mit genau der zur Bildung von Jodwasserstoffsäure nothwendigen Menge Wassers und dem Doppelten der berechneten Menge amorphen Phosphors versetzt: Durch den aufgesetzten Kühler wurde alsdann ein ziemlicher Ueberschuss von der berechneten Menge Jod in kleinen Portionen hinzugefügt.

Schon gleich beim Eintragen der ersten Quantität Jod wird die Entwicklung der Jodwasserstoffsäure sichtbar, doch ist es zweckmässig, dieselbe durch gelindes Erwärmen zu unterstützen. Ist die Reaction erst einmal gehörig im Gange, so wird mit dem Erwärmen aufgehört, bis die ganze Menge an Jod eingetragen ist.

Nun wurde der Kolben mit ganz kleiner Flamme erhitzt, und die Reaction sich 5—6 Tage selbst überlassen.

Bringt man die ganze Masse vermittelst Wasser in einen grösseren Kolben und destillirt mit Wasserdämpfen, so geht eine ölige Flüssigkeit, welche auf dem mit überdestillirten Wasser schwimmt, über. Diese wurde mit Aether oder mit Schwefelkohlenstoff aufgenommen und

im Scheidetrichter von dem Wasser getrennt. Nachdem diese aetherische oder schwefelkohlenstoff Lösung mit Chlorcalcium entwässert, und das Lösungsmittel abdestillirt worden ist, wird der Rückstand der fraktionirten Destillation unterworfen. Dabei zeigt das Hauptprodukt einen ziemlich constant bleibenden Siedepunkt zwischen 205—210° C.

Es ist nicht möglich, diesen Kohlenwasserstoff gleich ganz rein, namentlich frei von Spuren von einer gebildeten Jodverbindung zu erhalten, welche sich dadurch erkennbar macht, dass sich die Flüssigkeit am Licht allmälig etwas gelblich bis röthlich färbt. Um sie ganz rein zu gewinnen, muss sie über metallischem Natrium destillirt werden.

Bei dem beschriebenen Versuch ist es nothwendig, dass das Jod in möglichst verkleinertem Zustande angewandt wird, denn, abgesehen davon, dass durch das Jod resubl. in nicht verriebenem Zustande sehr leicht der Kühler verstopft wird, so ist die Einwirkung auch lange nicht eine so energische, wie bei Anwendung des Reagens in dem fein vertheilten Zustande, und die Ausbeute ist eine bedeutend geringere.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,2216 grm. angewandte Substanz gaben: 0,7193 grm. CO_2, entsprechend 0,1962 grm. C. = 88,53 % C.

0,2242 grm. H_2O, entsprechend 0,02491 grm. H = 11,24 % H.

Berechnet:	Gefunden:
C. 88,88 %.	88,53 %.
H. 11,12 %.	11,25 %.

Darstellung von Methylcymyloxim.

Seit einiger Zeit sind in verschiedenen wissenschaftlichen Fachschriften interessante Versuche über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Ketone beschrieben worden.

O. Widmann und J. A. Bladin[1]) haben in den Berliner Berichten vor kurzem eine Abhandlung veröffentlicht, wie sie Methyltolyloxim durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Methyltolylketon dargestellt haben.

Nach dieser Vorschrift versuchte auch ich das betreffende Oxim aus meinem Keton zu gewinnen.

Um freies Hydroxylamin auf das Keton einwirken zu lassen, versetzte ich salzsaures Hydroxylamin mit einer 10prozentigen Sodalösung, fügte dieser wässerigen Lösung mein Methylcymylketon hinzu und setzte schliesslich so viel Alkohol hinzu, bis alles Keton in Lösung gegangen war.

Nach 48—72stündigem ruhigem Stehen wurde die Mischung auf dem Wasserbade wenig erwärmt und der Alkohol abgedampft, worauf sich alsbald auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine ölige Schicht zeigte.

Dieses Oel wurde mit Ligroïn aufgenommen, und von der wässerigen Lösung im Scheidetrichter getrennt. Nachdem nun der Petroläther abgedampft worden war, wurde der Rückstand im Exsiccator zum krystallisiren sich selbst überlassen.

Die Krystallisation geht ziemlich langsam von statten, erst nach mehreren Tagen zeigten sich am Rande kleine Kryställchen.

---

[1]) Berl. Ber. 1886. 587.

Darstellung des secundären Alkohols aus dem Keton: Methylcymylcarbinol.

Wie aus jedem Keton durch Reduction ein secundärer Alkohol entsteht, so musste dieses auch mit meinem Keton der Fall sein.

Zu seiner Darstellung liess ich ein Gemisch einer alkoholischen Lösung von ca. 30 grm. festen Aetzkalis in 50 grm. Alkohol mit 30 grm. Zinkstaub 5—6 Tage lang auf 15 grm. Keton in einem mit aufrechstehendem Kühler versehenen Kolben einwirken. Zur energischeren Einwirkung wurde der Kolben im Wasserbade erwärmt: Sofort zeigte sich eine ziemlich starke Entwicklung von Wasserstoff, welche durch häufiges Schütteln noch befördert wurde.

Nach 5—6 Tagen wurde die Wasserstoffentwicklung schwächer, und jetzt konnte ich annehmen, dass der grösste Theil des Ketons in den Alkohol umgewandelt sei.

Nun wurde die feste Masse, bestehend hauptsächlich aus gebildetem Zinknatrium, von dem flüssigen Theil durch Filtriren getrennt. Die alkoholische Lösung wurde eingedampft, und es restirte ein syrupartiger Rückstand.

Dieser wurde mit Aether ausgezogen, die erhaltene ätherische Lösung mit Kupfersulfat entwässert, nunmehr der Aether wieder abgedunstet und der Rückstand der fraktionirten Destillation unterworfen.

Die erste Fraction wurde bis 260° C. aufgefangen; sie erwies sich wesentlich als unverändertes Keton, die weitaus grössere Menge siedet erst über 300° C., bis zu welcher Temperatur das Thermometer sehr schnell steigt. Genau kann der Siedepunkt mit dem Quecksilberthermometer nicht festgestellt werden, da dasselbe bei einer Temperatur über 300° gewöhnlich gleich bis auf 360° hinaufschoss.

Die Bildung dieses Alkohols entspricht also folgender Formel:

$$C_6 H_3 . CH_3 . C_3 H_7 . CO . CH_3 + 2 H =$$
$$C_6 H_3 . CH_3 . C_3 H_7 . CHOH . CH_3 .$$

Dieses **Methyl-p-cymylcarbinol** hat einen angenehmen aromatischen Geruch, der sich scharf von dem des Ketons unterscheidet. An der Luft färbt sich der Alkohol rasch dunkel.

Bei dem geringen Unterschied in der Zusammensetzung dieses Alkohols und der des Ketons:

$$C_{12} H_{16} O \text{ und } C_{12} H_{18} O,$$

ist eine Definition desselben durch die Analyse ausgeschlossen.

Um aber den Nachweis zu liefern, dass sich wirklich der Alkohol gebildet hat, oxydirte ich einen Theil desselben mit der berechneten Menge Chromsäure in Eisessiglösung, und in der That erhielt ich mein Keton zurück, welches den Siedepunkt von 248° C. zeigte.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Methyl-p-cymylketon.

Versetzt man das Keton mit der doppelten Menge Phenylhydrazin und so viel Eisessig, bis Alles in Lösung gegangen ist, und dunstet auf dem Wasserbade den Eisessig ab, so erstarrt beim Erkalten die ganze Masse zu schönen rothgefärbten Krystallen. Bei meinem Versuch, diese Krystalle von dem Farbstoff mittelst Aether zu reinigen, ging mir der grösste Theil wieder in Lösung, und auf dem Filter restirten nur ganz wenige glänzende farblose Kryställchen. Ich dunstete also den Aether von Neuem ab und erhielt wieder obige rothgefärbten Krystalle, welche ich nunmehr mit Chloroform behandelte; und mit diesem Lösungsmittel gelang es leicht, den Farbstoff zu entfernen: Wenigstens erhielt ich so die glänzenden farblosen Krystalle in besserer Ausbeute, wenngleich noch immer ein ziemlich bedeutender Theil wieder mit in Lösung gegangen war. Diese Krystalle haben einen Schmelzpunkt von 134° C. (uncorr.).

In diesem, wie im vorher beschriebenen Versuch zur Darstellung des Oxims, ist also der an den Stickstoff gelagerte Wasserstoff einerseits des Hydrazin's, andererseits des Hydroxylamins mit dem Sauerstoff des Ketons unter Wasserbildung ausgetreten, während sich

der Stickstoff mit doppelter Bindung direct an das Kohlenstoffatom anlagert, wie aus folgender Formel ersichtlich ist:

$$C_6H_3.CH_3.C_3H_7\overset{CH_3}{\diagup}C=N\text{--}NH.O_6H_5+H_2O.$$

Eine Analyse habe ich von dem Methylcymyloxim und diesem Versuche nicht weiter gemacht, da ich dieselben nur beiläufig anstellte.

Oxydationsversuche.

Herr Professor Claus hat im Anfang dieses Jahres[1]) in den Berliner Berichten eine vorläufige Mittheilung über eine Reihe von Oxydationsversuchen veröffentlicht, welche im hiesigen Laboratorium mit den verschiedensten Ketonen ausgeführt worden sind: Unter Anderen ist auch die von mir, durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Methylcymylketon, erhaltene α-Ketoncarbonsäure dort schon erwähnt.

Abgesehen davon, dass es mir gelungen ist, durch die Darstellung dieser Säure den Nachweis zu liefern, in welcher Stellung der Ketonrest im Cymol eingetreten ist, worauf ich später zurückkommen werde, ist die α-Ketoncarbonsäure von hohem Interesse dadurch, dass nicht, wie man wohl annehmen könnte, der ganze Ketonrest verbrannt worden und zur Carboxylgruppe oxydirt ist, also eine Methylpropylbenzolcarbonsäure oder Cymylcarbonsäure entstanden ist, sondern dass sich die Oxydation auf die Methylgruppe des Ketonrestes beschränkt hat, und dadurch eine Säure resultirt, welche noch den ganzen Kohlenstoffgehalt des ihr zu Grunde liegenden Methylcymylketon enthält. —

[1]) Berl. Ber. 1886. 230.

Oxydation mit Kaliumpermanganat.

Die berechnete Menge Kaliumpermanganat, welche nothwendig ist, um 3 Sauerstoffatome auf 1 Mol. Keton einwirken zu lassen, — auf 15 gr. Keton 26,9 gr. — wurde in einer, zur bequemeren Handhabung mit eingeschliffenem Stöpsel versehenen, 5—6 Liter haltigen Flasche in 3—4 Litern Wasser gelöst und mit Natronlauge versetzt: Diesem Gemisch wurden allmählich die 15 Gr. Keton zugefügt, und mehrere Stunden lang energisch geschüttelt.

Schon nach $^1/_2$stündigem Schütteln, nach dem Uebergang von der rothen in die grüne Lösung, zeigte sich die Braunsteinabscheidung, doch musste das Schütteln noch ziemlich lange fortgesetzt werden, und dann noch längere Zeit stehen gelassen werden, bis die überstehende Flüssigkeit fast farblos geworden war. Ein Paar Tropfen Alkohol genügten, die Entfärbung vollständig zu machen.

Nun wurde der Braunstein abfiltrirt, und das Filtrat mit Chlorwasserstoffsäure bis zur schwachsauren Reaction versetzt. Hierdurch wurde sofort eine milchige Trübung hervorgerufen, welche verschwand, sobald die Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt wurde. Nachdem nun die wässerige Lösung von der aetherischen im Scheidetrichter getrennt war, wurde der Aether der letzteren der Hauptsache nach abdestillirt, und schliesslich der letzte Rest desselben in einer Porcellanschaale auf dem Wasserbade vollständig entfernt. Zurück blieb eine dickliche syrupartige Masse von angenehm aromatischem Geruch. Diese Masse ist die bereits von Herrn Professor Claus in seiner vorläufigen Mittheilung erwähnte p-Xylyl-α-Ketoncarbonsäure. Sie ist in Wasser unlöslich, löst

sich dagegen leicht in Aether, Alkohol und Benzol. Bei 220° C. zersetzt sie sich unter Bildung von Kohlensäure und zeigt dann einen starken Geruch nach Aldehyd, ähnlich dem Bittermandelöl. Im Exsiccator wird die Säure allmählich fest, bei Luftzutritt zerfliesst sie aber sehr leicht wieder.

Die Ausbeute war bei meinem ersten Versuche ziemlich gering, etwa 45%; eine bedeutend bessere Ausbeute erzielte ich, wenn ich, in umgekehrter Weise wie beim ersten Verfahren, die Kaliumpermanganatlösung zu dem Keton allmählich zusetzte. Hierbei erhielt ich ca. 87% Ausbeute.

Einen genauen Schmelzpunkt dieser Säure zu nehmen, war nicht möglich, da sich dieselbe bei ca. 220° plötzlich zersetzt. Dieser α-Ketoncarbonsäure oder Cymylglyoxylsäure kommt die Formel zu

$$C_6 H_3 . CH_3 . C_3 H_7 . CO . COOH,$$

wie sie sich aus der Verbrennung des Silbersalzes ergiebt.

0,3528 Gr. Silbersalz lieferten:

0,5930 Gr. CO_2, entsprechend 0,0161 Gr. C.

0,1524 Gr. H_2O, entsprechend 0,0169 Gr. H.

	Gefunden:
46,10 % C.	45,84 % C.
4,15 % H.	4,79 % H.

Berechnet für $C_{10} H_{13} . CO . COO Ag$:

Ich war genöthigt, von dem Silbersalz die Analyse zu machen, da die α-Ketoncarbonsäure selbst nur schwierig in krystallisirtem Zustande zu erhalten ist, und dieselbe sonst zu dickflüssig ist, um für die Verbrennung geeignet zu sein.

[1]) Berl. Ber. 1886. 230.

Salze der Paracymyl-α-Ketoncarbonsäure.

Die Salze dieser Säure sind ziemlich schwierig darzustellen, denn schon bei gelinder Erwärmung auf dem Wasserbade tritt eine Zersetzung der Säure ein, welche sich an dem sehr charakteristischen Aldehydgeruch bemerkbar macht.

Das Natronsalz versuchte ich zu gewinnen, indem ich vorsichtig die Ketoncarbonsäure mit kohlensaurem Natron neutralisirte, aber schon bei einem vorläufigen Versuch im Reagenscylinder wurde nach den ersten Tropfen die Säure zersetzt, indem der unverkennbare Aldehydgeruch entstand. Aller Wahrscheinlichkeit nach findet bei diesem Versuch die Zersetzung in Folge der alkalischen Eigenschaften des kohlensauren Natrons statt. An Stelle des kohlensauren Natrons liess ich nun zur Darstellung dieses Salzes doppeltkohlensaures Natron in der Kälte auf die α-Ketoncarbonsäure einwirken, indem ich dieselbe mit Wasser versetzte und genau die berechnete Menge an doppelt kohlensaurem Natron hinzufügte. Es fand allerdings eine lebhafte Kohlensäureentwicklung statt, und ein Theil des neugebildeten Salzes ging in Lösung, aber der grösste Theil der α-Ketoncarbonsäure blieb unverändert zurück: Wurde nun die Reaction dadurch zu beschleunigen resp- zu beendigen gesucht, dass ich gelinde auf dem Wasserbade erwärmte, so trat doch sehr bald der Aldehydgeruch wieder auf:

ein Zeichen, dass auch unter diesen Umständen wieder eine, allerdings nur unbedeutende, Zersetzung der Säure eingetreten war.

Dieselbe Erfahrung machte ich bei der Darstellung des Kalisalzes, indem ich die α-Ketoncarbonsäure mit kohlensauren Kali neutralisirte.

Die Schwierigkeit der Darstellungsweise dieser beiden eben benannten Salze beruht nicht allein in der leichten Zersetzbarkeit der α-Ketoncarbonsäure, sondern vielmehr auch darin, dass es, da kohlensaures Natron und Kali selbst in Wasser löslich sind, schwer ist, die genaue Neutralisation zu treffen; ein Ueberschuss ist schwierig zu entfernen. Viel bequemer ist daher die Darstellungsweise der Salze, welche aus in Wasser unlöslichen Carbonaten gebildet werden, wie des „Calcium und Barium-Salzes".

Cymylglyoxylsaures Baryum:

$(C_6 H_3 . CH_3 . C_3H_7 . CO . COO)_2 Ba + 1 H_2O$,

wurde erhalten, indem ich α-Ketoncarbonsäure, mit Wasser und ungefähr der 10fachen Menge an kohlensaurem Baryt versetzte, und gelinde auf dem Wasserbade erhitzte. Nachdem die Kohlensäureentwicklung nachgelassen hatte, wurde der überschüssige kohlensaure Baryt abfiltrirt, und das Filtrat eingedampft, bis sich auf der Oberfläche eine dünne Schicht bildete; alsdann wurde im Exsiccator über Schwefelsäure weiter eingedunstet. Es bildete sich nach mehrtägigem Stehen eine blätterige krystallinische Masse, die bei 120° C. 1 Molekül Krystallwasser verliert.

Krystallwasserbestimmung.

0,311 grm. Substanz verloren bei 120° C.

0,0105 gr. H_2O=3,37 % H_2O.

Berechnet für 1 Mol.:	Gefunden:
3,18% H_2O.	3,37%.

Barytbestimmung.

0,6215 grm. Substanz gaben 0,2715 grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,01596 Ba = 25,68% Ba.

Berechnet:	Gefunden:
25,05% Ba.	25,68%.

Cymylglyoxylsaures Calcium:

$(C_{10}H_{13}.CO.COO)_2Ca + 2H_2O$.

Aus der concentrirten Lösung des durch Einwirkung von kohlensaurem Calcium auf α-Ketoncarbonsäure erhaltenen Salzes krystallysirt dasselbe als weisse, undeutlich krystallinische Masse aus, welche in Wasser leicht löslich ist. Dieses Salz krystallisirt mit 2 Molekülen Krystallwasser.

0,2385 grm. verloren bei 120° C.

0,0175 grm. H_2O = 7,34% H_2O.

Berechnet für 2 Mol.:	Gefunden:
7,41%.	7,34%. H_2O.

Calciumbestimmung.

0,4351 grm. Substanz gaben 0,1336 grm. $CaSO_4$, entsprechend 0,03929 grm. Ca = 9,03%.

Berechnet:	Gefunden:
8,89% Ca.	9,03%. Ca.

Cymylglyoxylsaures Silber:

$C_{10}H_{13}$. CO . COO Ag.

Das Silbersalz stellte ich über das Calciumsalz dieser Säure dar, indem ich die Lösung des letzteren mit einer wässerigen Lösung von salpetersaurem Silber versetzte. Sofort fällt das Silbersalz als weisser flockiger Niederschlag aus. Dieser muss schnell auf einem Filter, womöglich bei Lampenlicht gesammelt werden, da sich das Salz bei Sonnenlicht sehr rasch bräunt.

Dieselbe Färbung tritt auch ein, wenn man das Silbersalz im, durch Wasserdämpfe erwärmten Trockenschrank trocknet. Es ist daher rathsam, dasselbe im Exsiccator über Schwefelsäure zu trocknen, indem man denselben zur Abhaltung der Sonnenstrahlen resp. des Tageslichtes mit schwarzem Papier umgiebt.

Das Silber wurde durch Glühen des getrockneten Salzes bestimmt:

0,2358 grm. Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,0818 grm. Silber.

Berechnet:	Gefunden:
34,5% Ag.	34,83% Ag.

Oxydation der Ketonsäure mit Salpetersäure.

Erwärmt man ca. 5 grm. dieser eben beschriebenen Ketoncarbonsäure mit ungefähr der 12—16fachen Menge Salpetersäure vom spec. Gew. 1,1 in einem Kölbchen mit eingeschliffenem Kühler oder Ansatzrohre auf dem Luftbade ganz gelinde, bis eben nur die Flüssigkeit im Sieden erhalten wird, so scheiden sich schon nach $^1/_2$ Stunde kleine weisse Kryställchen aus, während die Ketoncarbonsäure, welche zu Anfang oben auf der Salpetersäure als specif. leichtere Flüssigkeit schwamm, allmählich zu Boden sinkt. Dieses Erwärmen wird 5—6 Tage fortgesetzt, bis keine unveränderte Ketoncarbonsäure mehr vorhanden ist, sondern das Product vollständig fest geworden ist.

Nun wird die Salpetersäure mit Wasser versetzt und abfiltrirt, der Rückstand mit Wasser ausgewaschen und schliesslich mit Wasser gekocht. Hierbei zeigt es sich, dass sich zwei verschiedene Säuren bei dieser Oxydation gebildet haben.

Bei dem Kochen mit Wasser nämlich bleibt ein Theil ungelöst zurück; filtrirt man nun die etwas gefärbte Lösung ab, so scheidet sich schon beim Erkalten ein flockiger weisser Niederschlag ab. Dieser Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, getrocknet und zeigt den Schmelzpunkt 272° C.

Die Analyse dieser Säure führte zu folgenden Resultaten.

0,2563 grm. Substanz lieferten 0,6938 grm. CO_2, entsprechend 0,1892 grm. C. = 73,83% C.

0,2563 grm. Substanz ergaben 0,1901 grm. H_2O, entsprechend 0,0211 grm. H = 3,24% H.

Berechnet für $C_{10}H_{13}COOH$:	Gefunden:
C = 74,16%	73,83%.
H = 7,87%.	8,24%.

Diese Säure ist also die der Cymylglyoxylsäure entsprechende Cymylcarbonsäure.

$$C_6 H_3 . CH_3 . C_3 H_7 . COOH.$$

In kaltem Wasser ist dieselbe wenig löslich, dagegen leicht in heissem Wasser, in Alkohol und Aether.

Sie sublimirt leicht in zarten weissen Nädelchen, die unverändert bei 272° C. schmelzen.

Der in heissem Wasser unlösliche Rückstand, der beim Ausziehen des Oxydationsproduktes mit kochendem Wasser zurückbleibt, sublimirt viel schwieriger, wie die oben genannte Cymylcarbonsäure, zu kleinen weissen Nädelchen, welche noch nicht bei 330° C. schmelzen, sondern sich nur bei dieser Temperatur etwas bräunen.

Die Analyse, welche folgende Resultate lieferte:

0,2143 grm. Substanz ergaben 0,4764 grm. CO_2, entsprechend 0,1299 grm. C = 60,63% C.

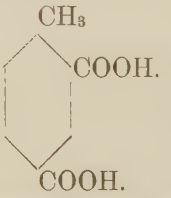
0,2143 grm. Substanz ergaben 0,0948 grm. H^2O, entsprechend 0,0105 grm. H = 4,92% H.

Berechnet für $C_9H_8O_4$:	Gefunden:
60,0% C.	60,63%.
4,44% H.	4,92%

zeigt, dass bei diesem Versuch eine Methylphtalsäure entstanden ist.

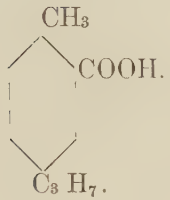
Und zwar ist die erhaltene Säure ihrem Schmelzpunkt und ihren sonstigen Eigenschaften nach **dieselbe** Methylisophtalsäure, die Wollner[1]) bei der Oxydation von Methyl-p-Xylyketon mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,15 erhalten hat, und die derselbe als mit der von Jacobsen aus der Isoxylylsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat dargestellten, von ihm als β-Xylidinsäure benannten, Methylphtalsäure identisch erkannt hat.

Dieser Methylisophtalsäure, die ich durch die Oxydation meiner Ketoncarbonsäure erhalten habe, kommt nun ganz unzweifelhaft folgende Formel zu:



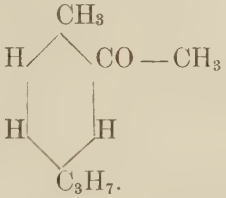
In der Cymylcarbonsäure, aus welcher sie durch Oxydation der zur Methylgruppe in **Para**stellung stehenden Propylgruppe entstanden ist, muss demnach die zum Methylrest in **Orthostellung** stehende Carboxylgruppe schon vorhanden gewesen sein, und daher ergiebt sich mit nothwendiger Consequenz für diese Säure die folgende Structur:

[1]) Berl. Ber. XVIII 1858.
Berl. Ber. XIV 2111.



Und damit ist denn der directe Nachweis geliefert, dass die Ketonbindung bei der Darstellung meines Methylcymylketons vermittelst der Friedel-Craft'schen Synthese in der **Orthostellung** zur Methylgruppe des Cymols eingetreten ist.

Demnach entspricht meinem Keton die Structur:



Und dasselbe wird am deutlichsten als: **Ortho-acetyl-para-Propyl-Toluol** zu benennen sein.

Hätte die Ketonbindung in Orthostellung zur Propylgruppe stattgefunden, so hätte die Oxydation, da immer die **längere Seitenkette** zuerst angegriffen wird, eine Methylorthophtalsäure erwarten lassen.

Oxydation des Ketons selbst mit verdünnter Salpetersäure.

Aehnlich wie bei der Oxydation der Ketonsäure verhält es sich, wenn man das Keton selbst mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,1 behandelt. Unter denselben Bedingungen wurde auf 5 grm. Keton 5—6 Tage hindurch unter gelinder Erwärmung Salpetersäure vom oben genannten spec. Gew. einwirken gelassen.

Auch bei diesem Versuch scheidet sich schon bald eine weisse, flockige Masse aus; Das zuerst auf der Salpetersäure schwimmende Keton sinkt zu Boden und ballt sich zu einer dicklichen syrupartigen Masse zusammen, wird aber viel energischer, als dies bei den Oxydationsversuchen mit der Ketoncarbonsäure der Fall war, emporgeschleudert. Dieses Stossen kann so heftig werden, dass der Kolben zertrümmert wird, und man thut gut daran, um dieses Stossen, wenn auch nicht ganz zu verhindern, so doch zu mildern, wenn man an einem Platindrähtchen ein Stückchen Bimstein in die Flüssigkeit hängt.

Lässt man, ungeachtet dieses Stossens, die Reaction ruhig fortgehen, so ist am 5. bis 6. Tag alles Keton verschwunden, und an Stelle desselben zeigt sich neben einer etwas grösseren Menge von dem weissen flockigen Niederschlag ebenso wie in dem vorher erwähnten Versuch auch jener feste, etwas gelblich gefärbte Körper, den ich bei

der Oxydation meiner Ketoncarbonsäure erhalten hatte, und der auch in diesem Falle nichts Anderes ist, als die Methylisophtalsäure.

Filtrirt man von dieser mit sammt dem flockigen Niederschlag die Salpetersäure, nachdem dieselbe mit Wasser verdünnt worden ist, ab und kocht den Rückstand mit Wasser, filtrirt abermals von dem in Wasser ungelöst gebliebenen Theil ab, so scheidet sich beim Erkalten der wässrigen Lösung die bereits im vorigen Versuch beschriebene Cymylcarbonsäure, nur in etwas grösserer Ausbeute, aus.

Dieselbe sublimirt in den feinen weissen Nädelchen und hat den Schmelzpunkt bei 272° C. (uncorr.).

Unterbricht man die Oxydation, sobald alles Keton zu Boden gesunken und in die dickflüssige Masse verwandelt ist, filtrirt dann die Salpetersäure ab, so tritt der charakteristische Aldehydgeruch, ähnlich dem Bittermandelöl, auf, welchen ich schon als auch bei der Oxydation des Ketons mittelst Kaliumpermanganat wahrgenommen, angegeben habe. Und bei näherer Untersuchung zeigt es sich, dass bei dieser kürzeren Oxydationsdauer in der That auch durch Salpetersäure zuerst wieder die bereits beschriebene α-Ketoncarbonsäure oder Cymylglyoxylsäure entstanden ist, neben der erst durch die weitere Oxydation gebildeten Cymylcarbonsäure.

Oxydirt man nämlich dieses Gemenge der beiden Säuren mit Salpetersäure von dem bekannten spec. Gew. weiter, indem man die Reaction mehrere Tage hindurch fortgehen lässt, so resultirt einfach wieder das bei der

Oxydation der Ketoncarbonsäure erhaltene und oben bereits beschriebene Gemenge von Cymylcarbonsäure und einer grösseren Menge von Methylisophtalsäure.

Das also in der ersten Phase der Oxydation entstehende Gemenge dieser α-Ketoncarbonsäure und der Cymylcarbonsäure ist schwierig von einander zu trennen. Beide sind in kaltem Wasser fast unlöslich, behandelt man sie aber mit kochendem Wasser, so löst sich zwar die Cymylcarbonsäure darin auf, die α-Ketoncarbonsäure wird aber dadurch auch so dünnflüssig gemacht, dass, will man die in Lösung befindliche Cymylcarbonsäure von der andern Säure durch Filtration trennen, Letztere einfach mit durch das Filter läuft.

Das beste Mittel ist noch, man kocht das Gemisch der beiden Säuren mit Wasser, und decantirt dann noch heiss die Lösung von der ölartigen Flüssigkeit ab.

Auf diese Art wird zwar die α-Ketoncarbonsäure nie ganz rein erhalten werden, Spuren der Cymylcarbonsäure werden ihr stets anhaften, aber Letztere gewinnt man wenigstens in grösserer Ausbeute rein.

Da die Cymylcarbonsäure, oder besser die **Orthomethylmetapropylbenzoësäure** noch nicht bekannt ist, so habe ich zu ihrer weiteren Definition einige Salze dargestellt.

Salze der Cymylcarbonsäure.

Cymylcarbonsaures Baryum:

$(C_6H_3.CH_3.C_3H_7.COO)_2Ba + 2H_2O$.

In gleicher Weise wie das Barytsalz der Ketoncarbonsäure erhielt ich das Salz dieser Säure, indem ich zu der wässerigen Lösung der Cymylcarbonsäure einen Ueberschuss von kohlensaurem Baryt hinzufügte, bis die Flüssigkeit neutral reagirte, und bis, bei dem Erwärmen auf dem Wasserbade, die Kohlensäureentwicklung nachliess. Die Flüssigkeit wurde von dem überschüssigen festen kohlensauren Baryt durch Filtriren getrennt und durch Eindampfen concentrirt, bis sich auf der Oberfläche eine Haut zu bilden begann. Aus dieser Lösung krystallisirte nach einigen Tagen das Salz in undeutlich röthlich gefärbten Krystallen heraus. Das Salz ist ziemlich leicht in Wasser löslich.

Krystallwasserbestimmung.

0,37775 grm. des Salzes erlitten durch Trocknen bei 120° C. einen Gewichtsverlust von 0,0260 grm., entsprechend 6,88% H_2O.

Berechnet für 2 Mol.:	Gefunden:
6,83% H_2O.	6,88% H_2O.

Die Analyse des getrockneten Salzes ergab folgendes Resultat:

0,2175 grm. Substanz lieferte 0,1014 grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,0596 grm. Ba = 27,40% Ba.

Berechnet für $(C_{11}H_{13}O_2)_2Ba$:	Gefunden:
27,90% Ba.	27,40% Ba.

Cymylcarbonsaures Calcium:

$(C_{11}H_{13}O_2)_2Ca + 2\,H_2O$.

Zur Darstellung dieses Salzes nahm ich ebenfalls einen Ueberschuss von kohlensaurem Calcium, brachte denselben mit Wasser und mit der Säure zusammen und erwärmte dieses Gemisch so lange auf dem Wasserbade, bis keine Kohlensäureentwicklung mehr stattfand, und die Flüssigkeit neutral reagirte.

Aus der, von dem überschüssigen kohlensauren Calcium durch Filtriren getrennten und auf dem Wasserbade concentrirten Lösung krystallisirt das Salz in etwas gelb gefärbten kleinen Blättchen aus, die sich leicht in Wasser lösen.

Krystallwasserbestimmung:

0,31775 grm. des Salzes erlitten durch Trocknen bei 120° C. einen Gewichtsverlust von 0,0260 grm. = 8,18% H_2O.

Berechnet für 2 Mol.:	Gefunden:
8,37% H_2O.	8,18%.

Durch die Analyse fand ich, dass

0,2545 grm. getrocknete Substanz 0,0853 grm. $CaSO_4$ ergaben, entsprechend 0,0251 grm. Ca = 9,86% Ca.

Berechnet für $(C_{11}H_{13}O_2)_2Ca$:	Gefunden:
10,15% Ca.	9,86%.

Cymylcarbonsaures Silber:

$C_{11}\,H_{13}\,O_2\,Ag$.

Von dem cymylcarbonsauren Calcium ausgehend, wurde das Silbersalz der Cymylcarbonsäure erhalten, indem ich auf die wässerige Lösung des Kalksalzes

salpetersaures Silber einwirken liess, bis sich der dadurch entstandene Niederschlag zu Boden gesetzt hatte, und sich auf Zusatz eines weiteren Tropfens der Silbersalzlösung keine Einwirkung mehr erkennen liess. Ebenso wie bei dem Silbersalz der α-Ketoncarbonsäure zeigte sich auch bei diesem Salz die sehr bald eintretende Dunkelfärbung des Niederschlages an der Luft, und ist es gerathen, unter möglichster Vermeidung des Tageslichtes denselben schnell abzufiltriren, und im, mit schwarzem Papier umgebenen, Exsiccator zu trocknen. Im frisch gefällten Zustande zeigt das Salz eine reine weisse Farbe und ist nach dem Trocknen von pulverartiger Beschaffenheit.

Die Silberbestimmung wurde auch mit dieser Verbindung durch einfaches Glühen des Salzes ausgeführt; sie ergab folgendes Resultat:

0,2445 grm. Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,0920 grm. Silber = 37,63% Ag.

Berechnet:	Gefunden:
37,89% Ag.	37,63%.

Weitere Salze und Derivate der Cymylcarbonsäure werden im Laboratorium des Herrn Professor Claus soeben dargestellt.

Orthomethyl-Metapropyl-Mandelsäure.

$C_6 H_3 . CH_3 . C_3H_7 . CHOH . CO OH.$

Diese Säure erhielt ich durch Reduction der α-Ketoncarbonsäure mittelst Natriumamalgam.

Um dieselbe darzustellen werden ca. 10 grm. Ketoncarbonsäure in Alkohol gelöst, und mit ungefähr der 5—6fachen Menge Natriumamalgam versetzt, und mehrere Tage lang unter zeitweiligem Umschütteln an einem warmen Orte stehen gelassen.

Nach Verlauf dieser Zeit hat die Wasserstoffentwicklung, die zu Anfang der Reaction gleich ziemlich energisch auftrat, aufgehört, und hat sich das metallische Quecksilber am Boden abgelagert. Dieses wird nun abfiltrirt, und das Filtrat mit verdünnter Salzsäure versetzt, um die neue Säure, die durch das, bei dieser Einwirkung, frei gewordene Natrium an Letzteres gebunden ist, frei zu erhalten. Dieselbe wird mit Aether aufgenommen und im Scheidetrichter von der wässerigen Lösung getrennt.

Nachdem der Aether auf dem Wasserbade verdunstet worden war, blieb eine zähflüssige syrupartige Masse zurück, die nun mehrere Male mit Wasser aufgekocht wurde und durch vorsichtiges Decantiren immer wieder von der wässerigen Lösung getrennt wurde. Diese wurde noch heiss durch ein Filter gegossen, und fiel dann, sobald die Flüssigkeit mit den kälteren Wandungen des Krystallisirgefässes in Berührung kam, ein weisser krystallinischer Niederschlag aus.

Nach dem vollständigen Erkalten zeigten sich wohlausgebildete hübsche Kryställchen, in Form von feinen weissen glänzenden Nädelchen.

Diese hatten den Schmelzpunkt bei 122° C. (uncorr.).

Auch die in der Porcellanschaale zurückgebliebene dickflüssige Masse erstarrte nach längerer Zeit vollständig.

Die vorstehende Arbeit wurde im hiesigen Universitäts-Laboratorium unter Leitung des Herrn Prof. Ad. Claus ausgeführt.

Ich erlaube mir an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Claus, sowie Herrn Prof. Dr. Willgerodt und Herrn Privatdocent Dr. Elbs für die mir bei meinen Untersuchungen mit stets gleicher Bereitwilligkeit und Liebenswürdigkeit ertheilte Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

FREIBURG i. B., im Juni 1886.

George Cropp.